

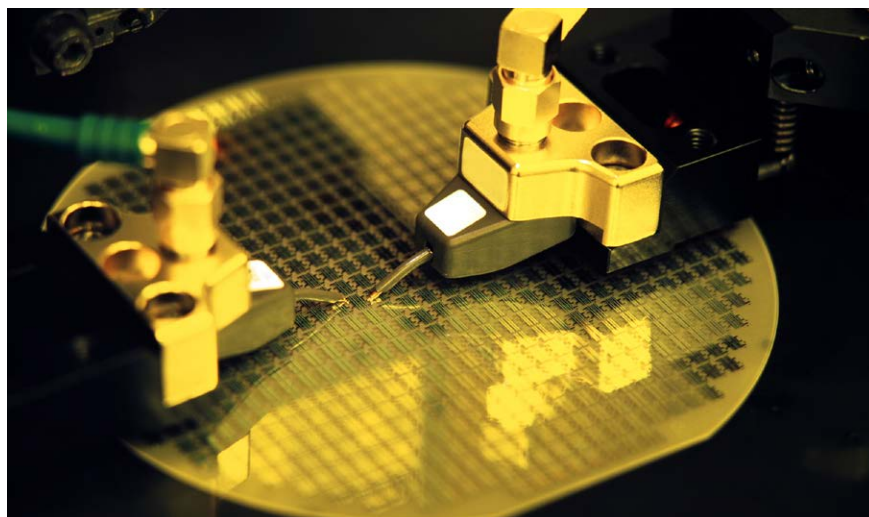
使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定高纯度过氧化氢中的超痕量元素

应用简报

半导体

作者

Kazuo Yamanaka
安捷伦科技公司，日本



前言

过氧化氢 (H_2O_2) 是半导体设备制造过程中采用的最重要的制程化学品之一。 H_2O_2 作为强氧化剂，可用于清洗硅片、去除光刻胶，并在印刷电路板上蚀刻金属铜。当化学品与硅片直接接触时，必须尽可能地将痕量金属污染控制在最低浓度，以保持器件的性能和产量。

国际半导体设备与材料产业协会 (SEMI) 发布了有关半导体制程化学品（包括 H_2O_2 ）性能指标的标准 (SEMI C30-1110 – Specifications for Hydrogen Peroxide)。SEMI 5 级为最高的纯度级别，绝大多数杂质元素的含量不超过 10 ppt。半导体行业用于监测痕量元素污染物的标准方法是四极杆 ICP-MS (ICP-QMS)，但对于更小的器件架构和更高的器件性能的追求致使需要监测大量更低浓度的污染物元素。因此，当前行业要求分析方法能够在 ppt 或亚 ppt 级别的背景等效浓度 (BEC) 下分析各种痕量元素。

SEMI 标准 C30-1110 包括高纯 H_2O_2 中允许的硫酸盐和磷酸盐最大浓度的性能指标，其限值为 30 ppb。该限值相当于元素浓度为 10 ppb 的硫和磷，当前这两种污染物无法通过 ICP-QMS 进行测量。而近期发展起来的串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 能够获得更低的硫、磷检测限，使其可以监测所有的 SEMI 元素。

本应用简报介绍了使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定 H_2O_2 中 ppt 至亚 ppt 级杂质的结果。测定了所有 SEMI 规格中规定的元素和几个其他元素。此外，通过测量硫和磷元素浓度来评估硫酸盐和磷酸盐是否符合 SEMI 规格。

继 2012 年推出的 Agilent 8800 ICP-MS/MS 大获成功之后，8900 ICP-MS/MS 是安捷伦的第二代 ICP-MS/MS。8900 采用串联质谱仪布局，配有两个四极杆质谱仪，可在 MS/MS 模式下运行。本研究使用的 8900 型号具有更高灵敏度，配备轴向加速的新型 ORS⁴ 碰撞/反应池 (CRC) 以及专用氦气流路可提供更低的硫和硅背景。

与传统 ICP-QMS 相比，ICP-MS/MS 是一种用于解决光谱干扰问题的更可靠、一致的方法，因为 ICP-MS/MS 在 CRC 之前还增加了一个额外的四极杆质量过滤器 (Q1)。在 MS/MS 模式中，Q1 控制可进入反应池的离子，确保池中的反应过程是一致的，从而最大程度降低基质元素或其他分析物离子形成非目标产物离子的风险。对反应过程的控制不仅可以确保得到更一致的结果，还可使用反应性强的池气体，且不存在形成元素间产物离子重叠的风险。

使用 ICP-QMS 时，非目标离子进入反应池并可能穿过反应池，出现在谱图中与目标分析物产物离子发生重叠，也可能与池气体反应形成新的干扰产物离子。无论是在哪种情况下，非目标离子或产物离子都有可能出现在谱图中，造成误差。当 ICP-MS/MS 用于这类应用时，可降低或消除该风险，因此 ICP-MS/MS 适用于复杂基质样品中的准确多元素测定。ICP-MS/MS 使用高选择性反应化学过程还能更有效地去除背景干扰，因此对于分析高纯度试剂（如半导体级 H_2O_2 ）中的超痕量污染物，性能更加卓越，如本简报所述。

实验部分

采用标准 Agilent 8900 #200 半导体配置 ICP-MS/MS 仪器。该 8900 #200 配备 PFA-100 雾化器、帕尔贴冷却石英雾化室、石英炬管、铂尖采样锥和截取锥以及 s 透镜。雾化器在自吸模式下操作，能够最大程度减小蠕动泵管线引起样品污染的可能性。

在高级半导体应用中，关键要求是达到每种分析物绝对最低的检测限。为实现这一目标，测量超痕量污染物的实验室可使用多重调谐方法，其中在测量各种溶液的过程中依次采用多个调谐步骤。该方法可优化调谐条件，使其在对分析物保持最高灵敏度的同时，能够除去不同类型的干扰物。本研究使用了几种适合多种分析物测定的反应池气体 (He 、 H_2 、 O_2 和 NH_3)。由于 H_2O_2 属于低基质样品，因此还要利用冷等离子体条件测量元素，该模式可提供最低的 BEC。调谐参数如表 1 所示，其他采集参数如表 2 所示。表 3 和表 4 中显示了 Q1 和 Q2 设置以及定量分析结果。

使用 TAMAPURE-AA-10 过氧化氢 (35%，Tama Chemicals, Japan) 作为样品基质。为稳定加标元素，将超纯硝酸 (TAMAPURE-AA-10) 加入到 H_2O_2 样品中，所用比例为 1 份 70% HNO_3 对 1000 份样品，最终得到的酸浓度为 0.07%。作为高纯度半导体样品分析的典型方法，采用标准加入法 (MSA) 进行校准。配制混合多元素标准溶液 (SPEX CertiPrep, NJ, US)，并将其以 10、20、30、40、50 ppt 的浓度加标至空白 H_2O_2 基质中，形成标样添加校准溶液。样品溶液在临分析前进行配制。

所有样品前处理和分析均在 10000 级洁净室中进行。

表 1. ICP-MS/MS 调谐参数

调谐	冷等离子体无气体	冷等离子体 NH ₃ (1)	冷等离子体 NH ₃ (2)	无气体	H ₂	He	O ₂ (1)	O ₂ (2)
采集模式	单四极杆	MS/MS						
RF (W)	600			1500				
载气流速 (L/min)	0.70							
补偿气流速 (L/min)	0.90			0.48				
采样深度 (mm)	18.0			8.0				
Ext 1 (V)	-150.0		-100.0	4.2	4.7	4.2	4.5	3.5
Ext 2 (V)	-18.0	-17.0	-12.0	-250.0			-120.0	
Omega 偏置电压 (V)	-70.0			-140.0			-70	
Omega 透镜电压 (V)	2.0			10.0	8.0	-10.0	10.5	4.0
Q1 入口电压 (V)	-15.0		-50.0					
NH ₃ 流速 (mL/min)*	-	2.0 (20%)**		-	-	-	-	-
He 流速 (mL/min)	-	1.0		-	-	5.0	-	-
H ₂ 流速 (mL/min)	-	-	-	-	7.0	-	-	-
O ₂ 流速 (mL/min)	-	-	-	-	-	-	0.3 (30%)**	
轴向加速 (V)	0.0	1.5		0.0			1.0	
动能歧视电压 (V)	15.0	-5.0		5.0	0.0	3.0	-7.0	

* 10% NH₃ 用 90% He 平衡

** 括号中的值是气体控制器最大流速的百分比，如 ICP-MS MassHunter 软件的调谐窗格中所示

表 2. 采集参数

参数	设置
Q2 峰型	1 位
重复次数	3 (加标溶液) 10 (未加标溶液)
扫描/重复	10
积分时间	对于所有同位素均为 2 s

结果与讨论

几个 SEMI 规格元素的校准曲线以及校准方程、相关系数、检测限和 BEC 如图 1 所示。在使用的所有调谐模式中，所有 SEMI 目标元素（包括磷和硫）均获得了良好的线性。

SEMI 元素的定量分析结果和检测限如表 3 所示。SEMI 标准中未规定的其他元素结果如表 4 所示。各个检测限是对空白 H₂O₂ 样品进行 10 次重复测量计算得出，结果以 3 σ 值表示。为便于比较，还显示了所有上述元素在纯水中的定量分析结果和检测限。

通过测量加标 10 ppt 多元素和 100 ppt 硫元素的 H₂O₂ 样品，来评估长期稳定性。在序列一开始生成校准曲线，然后将加标样品作为未知样品来运行，总分析时间为 3 小时 40 分钟。加标样品的分析结果如图 2 所示，13 个分析结果的 RSD 分别列于表 3 和表 4 中（稳定性 RSD%）。结果证明获得了良好的稳定性，RSD 介于 1.0%（无气体模式中的铅）和 8.1%（无气体模式中的硼）之间。在运行期间，硼和硫的加标样品浓度逐渐增大，可能是由于洁净室空气和空气过滤系统中的硼和硫污染所导致。

表 3. 高纯 35% H₂O₂ 和纯水中痕量元素的定量结果及 SEMI 规格元素的稳定性测试结果

	Q1	Q2	采集模式	调谐	过氧化氢			纯水	
					浓度 (ppt)	DL (ppt)	稳定性测试* RSD (%)	浓度 (ppt)	DL (ppt)
Li		7	单四极杆	冷等离子体	< DL	0.003	4.7	< DL	0.004
B	11	11	MS/MS	无气体	7.7	0.69	8.1	4.6	0.57
Na		23	单四极杆	冷等离子体	0.39	0.031	3.3	0.50	0.069
Mg		24	单四极杆	冷等离子体	0.017	0.017	4.1	< DL	0.012
Al		27	单四极杆	冷等离子体	0.39	0.071	2.9	0.11	0.11
P	31	47	MS/MS	O ₂ (1)	4.2	0.89	3.3	3.4	0.91
S	32	48	MS/MS	O ₂ (1)	190	5.1	7.8**	41	3.8
K	39	39	MS/MS	冷等离子体 NH ₃ (2)	0.21	0.11	2.2	0.20	0.088
Ca	40	40	MS/MS	冷等离子体 NH ₃ (2)	< DL	0.23	1.9	< DL	0.10
Ti	48	64	MS/MS	O ₂ (2)	0.097	0.045	2.6	< DL	0.028
V	51	67	MS/MS	O ₂ (2)	0.067	0.027	2.6	< DL	0.023
Cr	52	52	MS/MS	冷等离子体 NH ₃ (1)	0.13	0.075	3.5	< DL	0.031
Mn	55	55	MS/MS	冷等离子体 NH ₃ (1)	< DL	0.012	2.7	< DL	0.004
Fe	56	56	MS/MS	冷等离子体 NH ₃ (1)	0.13	0.074	3.3	< DL	0.027
Ni	60	60	MS/MS	冷等离子体 NH ₃ (1)	0.16	0.14	3.7	< DL	0.030
Cu	63	63	MS/MS	冷等离子体 NH ₃ (1)	< DL	0.048	5.0	0.19	0.18
Zn	64	64	MS/MS	He	0.22	0.14	4.5	0.35	0.17
As	75	91	MS/MS	O ₂ (2)	< DL	0.087	3.5	< DL	0.081
Cd	114	114	MS/MS	无气体	< DL	0.020	2.3	< DL	0.017
Sn	118	118	MS/MS	无气体	0.088	0.063	2.0	< DL	0.037
Sb	121	121	MS/MS	H ₂	< DL	0.015	1.6	< DL	0.022
Ba	138	138	MS/MS	H ₂	0.061	0.033	1.2	< DL	0.004
Pb	208	208	MS/MS	无气体	0.081	0.053	1.0	0.056	0.035

SEMI C30-1110 5 级, 所列元素的最高浓度: 10 ppt

* 分析物元素加标浓度为 10 ppt

** 硫加标浓度为 100 ppt

表 4. 高纯 35% H₂O₂ 和纯水中痕量元素的定量结果及其他（非 SEMI 规格）元素的稳定性测试结果

	Q1	Q2	采集模式	调谐	过氧化氢			纯水	
					浓度 (ppt)	DL (ppt)	稳定性测试* RSD (%)	浓度 (ppt)	DL (ppt)
Be	9	9	MS/MS	无气体	< DL	0.037	4.7	< DL	0.036
Si**	28	28	MS/MS	H ₂	260	25		120	5.9
Sc	45	61	MS/MS	O ₂ (1)	< DL	0.006	2.4	< DL	0.004
Co	59	59	MS/MS	冷等离子体 NH ₃ (1)	< DL	0.045	3.6	< DL	0.012
Ga		71	单四极杆	冷等离子体	< DL	0.017	4.1	< DL	0.000
Ge	74	74	MS/MS	He	0.16	0.14	4.4	< DL	0.21
Se	78	78	MS/MS	H ₂	< DL	0.26	3.5	< DL	0.15
Rb		85	单四极杆	冷等离子体	< DL	0.012	2.2	< DL	0.008
Sr	88	88	MS/MS	He	< DL	0.015	3.5	< DL	0.006
Zr	90	106	MS/MS	O ₂ (1)	0.031	0.027	1.3	0.15	0.047
Nb	93	93	MS/MS	He	0.18	0.061	2.8	< DL	0.005
Mo	98	98	MS/MS	He	0.10	0.10	3.4	< DL	0.053
Ru	101	101	MS/MS	He	0.76	0.35	4.2	0.27	0.16
Rh	103	103	MS/MS	O ₂ (2)	0.29	0.054	1.7	0.066	0.03
Pd	105	105	MS/MS	无气体	0.08	0.052	2.1	0.039	0.037
Ag	107	107	MS/MS	无气体	< DL	0.01	2.2	0.14	0.037
In	115	115	MS/MS	无气体	< DL	0.004	1.8	0.004	0.004
Te	125	125	MS/MS	无气体	< DL	0.16	5.0	< DL	0.19
Cs		133	单四极杆	冷等离子体	< DL	0.014	2.4	< DL	0.016
Hf	178	178	MS/MS	无气体	0.035	0.032	1.6	< DL	0.12
W	182	182	MS/MS	无气体	0.048	0.03	1.9	< DL	0.011
Re	185	185	MS/MS	无气体	< DL	0.049	1.4	< DL	0.011
Ir	193	193	MS/MS	无气体	0.041	0.038	1.6	< DL	0.033
Pt	195	195	MS/MS	H ₂	1.7	0.55	2.1	0.85	0.33
Au	197	197	MS/MS	无气体	0.22	0.097	1.5	0.095	0.065
Tl	205	205	MS/MS	无气体	0.017	0.015	1.1	0.03	0.024
Bi	209	209	MS/MS	无气体	< DL	0.008	1.2	< DL	0.007
Th	232	232	MS/MS	无气体	< DL	0.007	1.3	< DL	0.013
U	238	238	MS/MS	无气体	< DL	0.003	1.2	< DL	0.002

* 分析物元素加标浓度为 10 ppt

** 混合加标液中的硅浓度 (10 ppt) 过低, 无法在空白 (260 ppt) 的基础上进行可靠定量分析

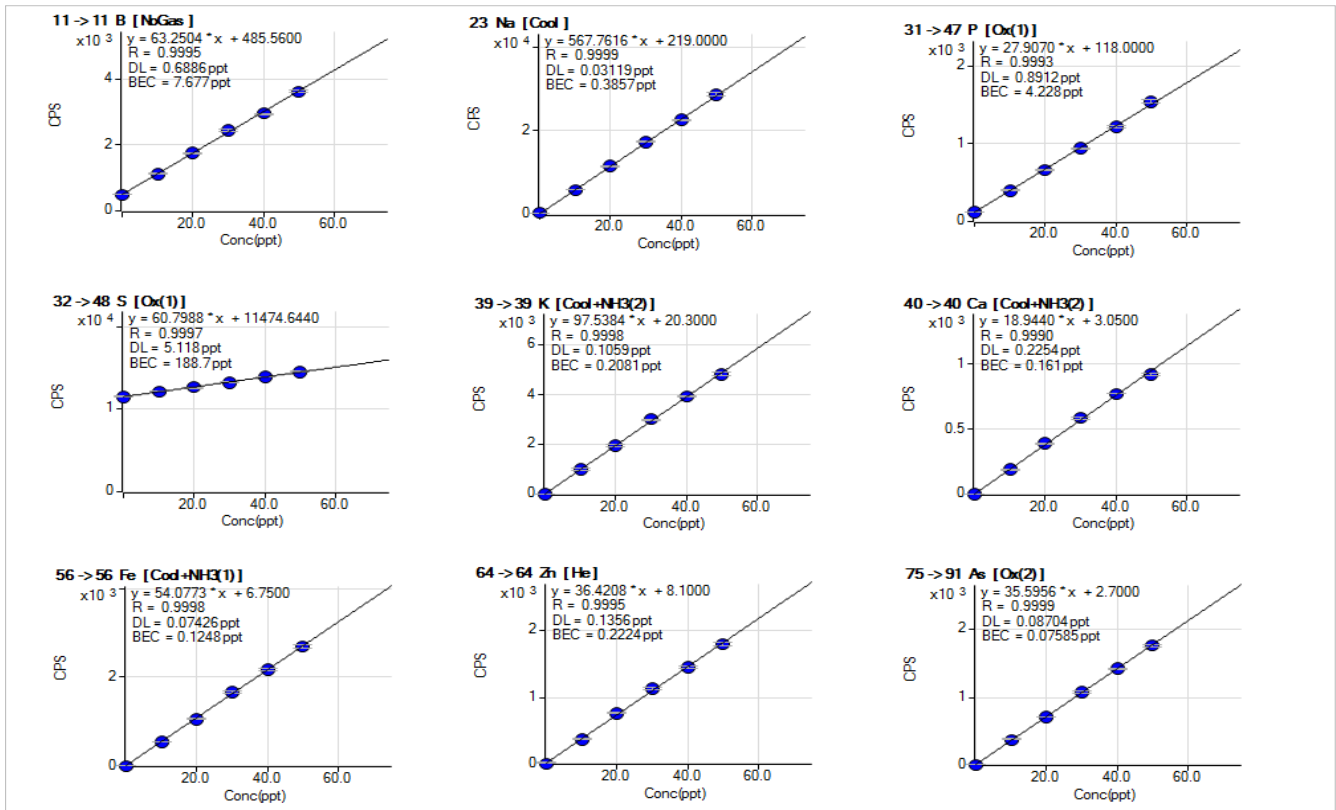


图 1. 高纯度 35% H₂O₂ 中若干 SEMI 规格元素的校准曲线

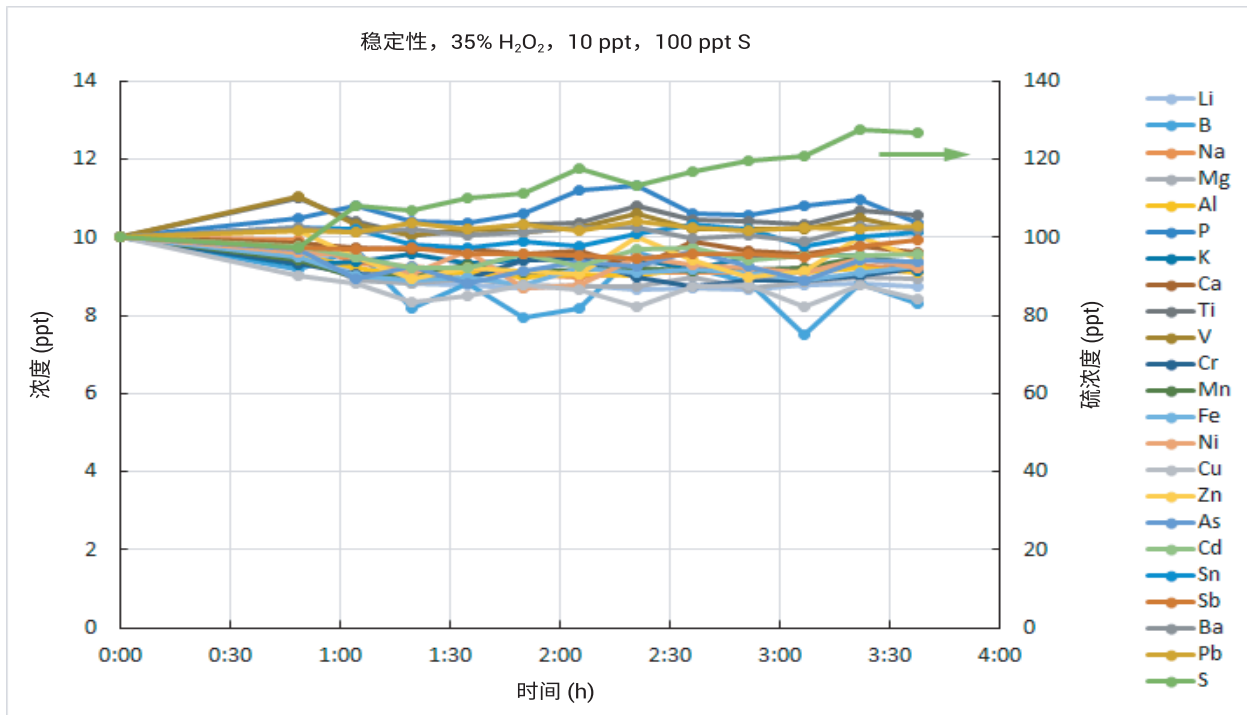


图 2. 高纯度 35% H₂O₂ 中的 10 ppt 加标分析物 (和 100 ppt 硫) 的稳定性测试结果。初始校准标样后的总分析时间为 3 小时 40 分钟。
注: 混合加标液中的硅浓度 (10 ppt) 过低, 无法在空白 (260 ppt) 的基础上进行可靠定量分析

结论

采用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 可使多种元素（包括 SEMI C30-1110 中规定的所有元素以及其他痕量元素）在高纯 35% 过氧化氢中均以亚 ppt 至 ppt 级测出。在 0 ppt 至 50 ppt 浓度范围获得了出色的线性校准曲线。几乎所有元素均获得了亚 ppt 级定量结果，其余元素具有几个 ppt 的检测限（除 Si 以外，其检测限为 25 ppt）。在持续 3 小时 40 分钟的高纯 35% 过氧化氢样品分析序列中，加标分析物在 10 ppt（S 为 100 ppt）浓度下获得了 1.0%–8.1% RSD 的重现性。结果证明 Agilent 8900 半导体配置 ICP-MS/MS 仪器适用于高纯半导体级试剂和制程化学品的常规分析。

参考文献

1. SEMI C30-1110, Specifications for hydrogen peroxide (2010)

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、
展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016

2016年12月4日，中国出版
出版号：5991-7701ZHCN